# TORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



## INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikati n 6:

C07D 215/42, A01N 43/42, C07D 401/12

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/10215

A1

(43) Internati nales Veröffentlichungsdatum:

20. März 1997 (20.03.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03894

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1996 (04.09.96)

(30) Pri ritätsdaten:

195 33 653.4 195 35 208.4 12. September 1995 (12.09.95) DE

22. September 1995 (22.09.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAGNER, Oliver [DE/DE]; Siemensstrasse 1, D-66450 Bexbach (DE). WETTERICH, Frank [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 4, D-67112 Mutterstadt (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FUNGICIDAL QUINOLINES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE CHINOLINE

### (57) Abstract

Quinolines have the formula (I), in which the substituents have the following meaning: R<sup>7</sup> stands for hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxycarbonyl; R<sup>8</sup> stands for hydrogen, formyl, C1-C8 alkyl, C2-C<sub>8</sub> alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alkinyl or C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkylcarbonyl, whereas said groups may be partially or totally halogenated, C3-C7 cycloalkyl, or C3-C<sub>7</sub> cycloalkenyl, whereas these radicals may be partially or totally halogenated; R8 may also stand for aryl or heteroaryl, whereas these radicals may bear one to three of the following groups: nitro, halogen, cyano, C1-C4 alkyl, C1-

$$\begin{array}{c|c}
R^{8} \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & |$$

C4 halogen alkyl, C1-C4 alkoxy, C1-C4 halogen alkoxy, C1-C4 alkylthio, C1-C4 alkylamino, d1-C1-C4-alkylamino, C1-C4 alkylsulfonyl, C1-C4 alkylsulfoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxycarbonyl, aryl, aryloxy; R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> form together a bond; and R<sup>9</sup> stands for aryl or heteroaryl. Also disclosed are fungicides and their use to control harmful fungi.

#### (57) Zusammenfassung

Chinoline der Formel (I), in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben: R7 Wasserstoff, C1-C4-Alkyl, Formyl, C1-C4-Alkylcarbonyl, C1-C4-Alkoxycarbonyl; R8 Wasserstoff, Formyl, C1-C8-Alkyl, C2-C8-Alkenyl, C2-C8-Alkinyl oder C1-C8-Alkylcarbonyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, C3-C7-Cycloalkyl, oder C3-C7-Cycloalkenyl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können. Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Halogenalkoxy, C1-C4-Alkylthio, C1-C4-Alkylamino, Di-C1-C4-Alkylamino, C1-C4-Alkylsulfonyl, C1-C4-Alkylsulfoxy, C1-C4-Alkylsulfonyloxy, C1-C4-Alkylcarbonyl, C1-C4-Alkylcarbonyloxy, C1-C4-Alkylcarbonyloxy C4-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy; R7 und R8 bilden gemeinsam eine Bindung; R9 Aryl oder Heteroaryl, fungizide Mittel sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden -
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda `
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi	-	

Fungizide Chinoline

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Chinoline der Formel I

$$\begin{array}{c|c}
R^8 \\
R^7 & N & R^9 \\
R^2 & R^6 & R^6 \\
R^3 & R^4 & R^5
\end{array}$$

15

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

 $R^7$  Wasserstoff,  $C_1-C_4-Alkyl$ , Formyl,  $C_1-C_4-Alkyl$ carbonyl,  $C_1-C_4-Alkoxycarbonyl$ ;

30 R<sup>8</sup> Wasserstoff, Formyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können,

Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino,  $D_1$ - $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy;

45 R7 und R8 bilden gemeinsam eine Bindung;

	<del>-</del>
R <sup>9</sup>	Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen,
	Cyano, $C_1-C_4-Alkyl$ , $C_1-C_4-Halogenalkyl$ , $C_1-C_4-Alkoxy$ ,
	$C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, $C_1-C_4$ -Alkylthio, $C_1-C_4$ -Alkyl-
5	amino, Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,
	$C_1-C_4$ -Alkylsulfoxy, $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyloxy;
	$C_1-C_4-Alkylcarbonyl, C_1-C_4-Alkylcarbonyloxy,$
	$C_1$ - $C_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy in denen die cy-
	clischen Substituenten ihrerseits einen bis drei der
10	folgenden Substituenten tragen können: Halogen,
	Nitro, Cyano, $C_1-C_4$ -Alkyl, $C_1-C_4$ -Alkoxy,
	$C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, $C_1-C_4$ -Alkylthio, $C_1-C_4$ -Alkyl-
	amino, Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,
	$C_1-C_4-Alkylsulfoxy$ , $C_1-C_4-Alkylsulfonyloxy$ ,
15	$C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl, $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyloxy,
	$C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy;

sowie die N-Oxide und die Säure-Additions-Salze der Chinoline der Formel I, ausgenommen die Verbindungen gemäß folgender 20 Definition der Reste:

	1 a-d	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = C_6H_5, 4-Cl-C_6H_4, 2,4-di-$
		$C1-C_6H_3$ , 2,4-di-Br-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ,
	1 e-h	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = 4-C1-C_6H_4, 2,4-di-C1-C_6H_3 je-$
25	•	weils als N-Oxid und HCl-Salz,
	1 i	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = 4-Br-C_6H_4 HBr-Salz$
	1 j-k	$R^{1,2,3,4,6,8} = H; R^5 = CH_3; R^7 = H, CH_3; R^9 = C_6H_5$
	1 m	$R^{1,3,4,6,7,8} = H; R^{2,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	1 n	$R^{1}= O-CH_{3}$ , $R^{2,3,4,6,7,8}= H$ ; $R^{5}= CH_{3}$ ; $R^{9}= C_{6}H_{5}$ $HCl-Salz$ ,
30	1 o-q	$R^{1,3,4,5,6,7,8} = H; R^2 = CH_3; R^9 = 4-NO_2-C_6H_4; HC1-Salz, N-$
		oxid
	1 r-s	$R^{1,2,4,5,6,7,8}=H; R^3=C1; R^9=4-NO_2-C_6H_4, 4-C1-C_6H_4$
	1 t-u	$R^{1,2,3,4,6,7,8} = H; R^{5}=C1; R^{9}=4-C1-C_{6}H_{4}, 2,4-di-C1-C_{6}H_{3}$
	1 v-x	$R^{1,4,6,7} = H; R^3 = H,; R^2 = H,CH_3O; R^5 = CH_3 R^{8,9} =$
35		CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl HCl-Salz,
	1 x	$R^{1,4,6,7} = H; R^3 = C1 R^2 = H; R^5 = CH_3 R^{8,9} = CH_2CH_2C1$
		HCl-Salz,
	1 y	$R^{1,4,6,7} = H$ ; $R^{3} = H$ ; $R^{2} = C1$ ; $R^{5} = H$ $R^{8,9} = CH_{2}CH_{2}C1$ $HC1 - C1$
		Salz,
40	1 z	$R^{1,2,4,5,6,7,8} = H; R^3 = C1; R^9 = CH_2 - 3 - Py,$
	2 a-b	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = chinolin-4-yl, Di-N-Oxid,$
	2 c	$R^{1,2,3,4,6,7,8} = H;$ $R^{5} = CH_{3};$ $R^{9} = chinolin-4-yl,$ $Di-N-$
		Oxid,

3

			3
	2	d-o	$R^{1,2,3,4,5,6} = H; R^9 = C_6H_5, C_6H_5 N-oxid, 4-Cl-C_6H_4,$
			$4-C1-C_6H_4$ N-Oxid, $4-Br-C_6H_4$ , $4-Br-C_6H_4$ N-oxid,
			$2,4-C1-C_6H_3$ , $2,4-C1-C_6H_3$ N-oxid, $2,4-Br-C_6H_3$ ,
			$2,4-Br-C_6H_3$ N-oxid, $4-(CH_3)_2N-C_6H_4$ , $4-(CH_3)_2N-C_6H_4$ N-
5			oxid,
	2	p-q	$R^{1,3,6} = H; R^5 = CH_3, R^9 = C_6H_5; R^2 = OCH_3, R^4 = OCH_3;$
	2	r-s	$R^{1,3,6} = H; R^5 = CH_3; R^9 = C_6H_5; R^2 = OCH_2CH_3; R^4 =$
			OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ;
	2	t-v	$R^{1,2,3,4,6} = H; R^5 = Ce; R^9 = C_6H_5, 4-Cl-C_6H_4,$
10			2,4-C1-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ,
	2	w	$R^{1,2,4,5,6} = H; R^3 = C1; R^9 = C_6H_5,$
	2	x	$R^{1,2,3,4,6} = H; R^5 = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	2	У	$R^{1,2,3,4} = H; R^{5,6} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	2	z	$R^{2,3,4,6} = H; R^{1,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
15	3	a	$R^{1,3,4,6} = H; R^{2,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	3	b	$R^{1,2,3,6} = H; R^{4,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	3	С	$R^{2,4,6} = H; R^{1,3,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	3	d	$R^{1,3,6} = H; R^{2,4,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5.$

20 ein Verfahren zu deren Herstellung, fungizide Mittel sowie deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Aus der WO 94/07492 sind 4-Hydrazinochinoline und 4-Hydrazonochinoline mit pharmazeutischer Wirksamkeit bekannt.

25

Aus der Literatur sind 4-Chinolinhydrazine bekannt, von einer fungiziden Wirkung dieser Verbindungen wird jedoch nichts berichtet. (vgl: Ann. Chim. (Rome), 46 (1956) 1050; J. Chem. Soc., 1930, 1999; J. Chem. Soc., 1938, 1083; Yakugaku Zasshi, 65 (1945) Ausg.

30 B, 431; Farmaco, Ed. Sci., 30 (1975) 965), J.Med. Chem., 12 (1969) 801.

Ebenso sind in der Literatur verschiedene Phenylazochinoline beschrieben (vgl. J. Heterocyclic Chem.; 21 (1984) 501; Ann.

35 Chim. (Rome), 46(1956)1050; J. Chem. Soc; 1084, 1938).

Aus der Attl. Accad. Sci. Siena Fisiocrit. (1976) 8, 43-57, sind 4-Hyrazonochinoline mit microbiozider Wirkung bekannt. Eine fungizide Wirkung gegen Pflanzenpathogene dieser Verbindungen ist

40 jedoch nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Chinolinderivate mit fungizider Wirkung zur Verfügung zu stellen.

45 Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I eine gute fungizide Wirkung gegen Pflanzenpathogene zeigen.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können durch Anwendung bekannter Synthesen hergestellt werden. Die Ausgangsverbindungen sind nach bekannten Methoden erhältlich.

5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I erhält man durch Kondensation der 4-Chlorchinoline der Formel II mit Hydrazinen der Formel III.

Die Chinoline II sind bekannt oder nach bekannten Methoden zugänglich (Tetrahedron 41 (1985) 3033-36, Organic. Syntheses, 20 Col.Vol.3,272 (1955), EP 497371, US 5240940).

Die Hydrazine III sind ebenfalls bekannt und nach bekannten Methoden zugänglich (vgl. Houben-Weyl, Band 10/2 Seite 1 bis 71 bzw. 169-409 vor allem 396-399 und 402-405).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I erhält man durch Kondensation der 4-Chlorchinoline II mit Hydrazinen der Formel III.

30 Vorzugsweise werden die 4-Chlorchinoline II mit den entsprechenden Hydrazinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel bei erhöhten Temperaturen zur Reaktion gebracht. Geeignete Verdünnungsmittel sind inerte organische Lösungsmittel, wie z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe z.B. Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe z.B. Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe z.B. Toluol oder o-,m-,p-Xylol oder auch Alkohole, Wie z. Bsp. n-,i-,t-Butanol zur Anwendung.

Teil der Erfindung sind auch die Salze der Verbindungen I und zwar insbesondere die Salze von Mineralsäuren oder Lewissäuren.

40 Üblicherweise kommt es auf die Art des Salzes nicht an. Im Sinne der Erfindung sind solche Salze bevorzugt, die die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume nicht schädigen und die Wirkung der Verbindungen I nicht beeinträchtigen.

5

Die Salze der Verbindungen I sind in an sich bekannter Weise, wie z. Bsp. durch Umsetzen der entsprechenden Chinolinen I, die mit Säuren in Wasser oder einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -80° bis 120°, vorzugsweise 0° bis 60°C zugänglich.

Teil der Erfindung sind ebenfalls die N-Oxide der Verbindungen I. Sie können nach literaturbekannten Methoden hergestellt werden (siehe z. Bsp. Ann. Chim. Rome; 46(1956)1050)

10

Verbindungen Ia bei denen R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> für eine Bindung stehen, können nach literaturbekannte Methoden hergestellt werden, ( siehe Houben-Weyl; 10/3 Seite 226-423), wie z. Bsp. durch Kupplung aromatischer Diazoniumverbindungen (S.226-311), durch Kondensationsteaktionen ( S. 332-355) oder durch Dehydrierung der Verbindungen der allgemeinen Formel Ib, bei denen R<sup>7</sup>und R<sup>8</sup> Wasserstoff bedeuten (S.377)

Als Oxidationsmittel kommen anorganische und organische Verbindungen, wie z. Bsp. Peroxide, Hypohalogenite, salpetrige 30 Säure, Salpetersäure, Metallsalze wie z. Bsp Fe-III-Salze, Cu-II-Salze, Pb-IV-Salze, aber auch Sauerstoff bzw. Luft infrage.

Geeignete Verdünnungsmittel sind z. Bsp. Wasser, organische und anorganische Säuren wie z. Bsp. Eisessig, Schwefelsäure oder Sal35 petersäure; Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe oder auch Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 0° und dem 40 jeweiligen Siedepunkt des betreffenden Lösungsmittel.

Bei den eingangs angegebenen Definitionen der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

THE PROPERTY OF THE PROPERTY O

Bei der eingangs angegebenen Definition der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

5 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B.  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl,

- 10 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,
  3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl,
  1,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl,
  2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl,
- 15 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 4 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl bzw. partiell oder vollständig halogeniertes Alkyl: 20 geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 bzw. 8

Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B.

C1-C2-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl,

25 Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

30

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B.  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy wie Methyloxy, Ethyloxy, Propyloxy und 1-Methylethyloxy;

- 35 Alkoxyalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche in einer beliebigen Position eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe (wie vorstehend genannt) mit im Falle von  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyalkyl 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-
- 40 Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, 1-Methoxyethyl, 2-Methoxyethyl, 1-Ethoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-n-Propoxyethyl und 2-Butoxyethyl;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen

45 Gruppen die Wasserstoffatome partiell oder vollständig durch Halogenatome (wie vorstehend genannt) ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Tri-

.....

77. #

- 64

chlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluormethyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy,

5 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

Alkylthio: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein 10 Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio und tert.-Butylthio;

Alkoxycarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 15 bis 4 C-Atomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen

- 20 Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl,
   1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl 1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl 2-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl,
   2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-
- 25 1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl,
  - 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl,
- 30 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl,
  2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl,
  1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl,
  4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl,

3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl,

- 35 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-
- 3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl,
- 40 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl,
  1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl,
  2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
  1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und
- 45 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Alkinylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 5 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

15

Cycloalkyl: monocyclische Alkylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoff-ringgliedern, z.B.  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

- 20 Cycloalkenyl: monocyclische Alkylgruppen mit 5 bis 7 Kohlenstoffringgliedern die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten z.B. C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkenyl wie Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl;
- 25 nicht-aromatische 4- bis 8-gliedrigen Ringe, welcher als Ring-glieder neben Kohlenstoff noch ein oder zwei Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome enthalten wie gesättigte 5- oder 6-gliedrige Ringe mit 1 oder 2 Stickstoff- und/oder Sauerstoff- atomen wie 3-Tetrahydrofuranyl, 1-Piperidinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 2-Tetrahydropyranyl, 3-Tetrahydro-

Aryl: monocyclische oder polycyclische aromatische Gruppen mit 6 bis 10 C-Atomen wie Phenyl und Naphthyl;

pyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Morpholinyl und 3-Morpholinyl;

35

Arylalkyl: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche im Falle von Aryl- $(C_1-C_4)$ -alkyl über Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-atomen (wie vorstehend genannt) an das Gerüst gebunden sind, z.B. Phenyl- $(C_1-C_4)$ -alkyl wie Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl,

40 4-Phenylbutyl, 1-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl und 1-Phenylbutyl;

Aryloxy: Arylgruppen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind wie Phenoxy, 1-Naphthoxy und 2-Naphthoxy;

Heteroaryl: aromatische mono- oder polycyclische Reste, welche neben Kohlenstoffringgliedern zusätzlich 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und ein Sauerstoff- oder ein \* Schwefelatom oder ein Sauerstoff- oder ein Schwefelatom enthalten 5 können, z.B.:

- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B.
   2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefelatom oder Sauer-15 stoffatom oder 1 Sauerstoff- oder 1 Schwefelatom: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefeloder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 20 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-0xazoly1, 4-Oxazoly1, 5-Oxazoly1, 2-Thiazoly1, 4-Thiazoly1, 5-Thiazoly1, 2-Imidazoly1, 4-Imidazoly1, 1,2,4-Oxadiazol-25 3-y1, 1,2,4-Oxadiazol-5-y1, 1,2,4-Thiadiazol-3-y1, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-y1, 1,3,4-Thiadiazol-2-y1, 1,3,4-Triazol-2-y1;
- 30 benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome oder 1 Stickstoffatom und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome oder 1 bis 3 Stickstoffatome und 1 Schwefel- oder Sauerstoffatom oder 1 Sauerstoff- oder ein Schwefelatom als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder 1 Stickstoff- und 1 benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;

über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 4 Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 Stickstoffatome: 5-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 4 Stickstoffatome bzw. 1 bis 3 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und

ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;

5

- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen 1 bis 3 bzw. 1 bis 4 Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl und 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;
- benzokondensiertes 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend 1 bis
   4 Stickstoffatome: 6-Ring-Heteroarylgruppen, in welchen 2 benachbarte Kohlenstoffringglieder durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, z.B. Chinolin, Isochinolin, Chinazolin und Chinoxalin.
- 20 Die Angabe "partiell oder vollständig halogeniert" soll zum Ausdruck bringen, daß in den derart charakterisierten Gruppen die Wasserstoffatome zum Teil oder vollständig durch gleiche oder verschiedene Halogenatome, wie vorstehend genannt, ersetzt sein können.

25

Alkylamino: eine Aminogruppe, welche eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie vorstehend genannt trägt;

30 Dialkylamino: eine Aminogruppe, welche zwei voneinander unabhängige, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie vorstehend genannt, trägt;

Alkylcarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 35 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkylsulfonyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, welche über eine Sulfonylgruppe 40 (-SO<sub>2</sub>-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkylsulfoxyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Sulfoxylgruppe (-S(=O)-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkylsulfonyloxid: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, welche über eine Sulfonyloxid-gruppe  $(-SO_2-O)$  an das Gerüst gebunden sind;

5 Alkylcarbonyloxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche über eine Carbonyloxygruppe (-CO-O) an das Gerüst gebunden sind;

Alkoxycarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 10 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Oxycarbonylgruppe (-OC(=0)-) an das Gerüst gebunden sind;

Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung gegen Schadpilze sind Verbindungen I bevorzugt, in denen

15

20  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_2-Alkyl$  oder Halogen

R<sup>7</sup>und R<sup>8</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylcarbonyl, Formyl

25

R<sup>7</sup>R<sup>8</sup> gemeinsam eine Bindung bedeuten

Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei R9 der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano,  $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_1-C_4-Alkoxy$ ,  $C_1-C_4-Halogenalkoxy$ , 30  $C_1-C_4-Alkylthio$ ,  $C_1-C_4-Alkylamino$ ,  $Di-C_1-C_4-Alkyl-...$ amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfoxy,  $C_1-C_4-Alkylsulfonyloxy$ ,  $C_1-C_4-Alkylcarbonyl$ ,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy in denen die cyclischen Substituenten ihrer-35 seits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, C1-C4-Alkyl,  $C_1-C_4-Alkoxy$ ,  $C_1-C_4-Halogenalkoxy$ ,  $C_1-C_4-Alkylthio$ , sulfonyl,  $C_1-C_4$ -Alkylsulfoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyloxy, 40  $C_1-C_4-Alkylcarbonyl, C_1-C_4-Alkylcarbonyloxy,$  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen die Reste die 45 folgenden Bedeutungen haben, und zwar für sich allein oder in Kombinationen:

zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> bedeuten Wasserstoff;

drei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> bedeuten Wasserstoff;

5  $R^3$  = Cyano, Halogen,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyloxy,  $C_1$ - $C_3$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkoxy; bevorzugt Halogen,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl, insbesondere Chlor und Methyl;

 ${\tt R}^{\tt 5}$  und  ${\tt R}^{\tt 6}$  Wasserstoff, Halogen, Methyl, besonders Wasserstoff;

R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl, Chlor, besonders Wasserstoff;

R<sup>6</sup> Wasserstoff;

15  $R^7$  Wasserstoff, Methyl, Formyl,  $C_1-C_2$ -Alkylcarbonyl, besonders Wasserstoff;

 $R^7$  und  $R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_4$ - $C_6$ -Cycloalkyl, Formyl,  $C_1$ - $C_2$ -Alkylcarbonyl.

20

R8 Wasserstoff, Formyl,  $C_1-C_2$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_4-C_6$ Cycloalkyl; besonders bevorzugt Wasserstoff, Formyl,  $CH_3CO$ ,  $C_1-C_4$ -Alkyl; weiterhin bevorzugt Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, i-Propyl, n-Butyl,

25 besonders Wasserstoff;

besonders bevorzugt bilden R7 und R8 eine gemeinsame Bindung;

R<sup>9</sup> Aryl ,wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy in denen die cyclischen Substituenten ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

40 carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy;

bevorzugt Aryl ,wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Phenyl- oxy.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen I in denen  $R^1$  und  $R^3$  die folgende Bedeutung haben,  $R^1$  und  $R^3$  = Halogen,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl.

Besonders bevorzugt sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in 5 den anschließenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen Ic, sowie ihre Hydrochloride und N-Oxide.

10
$$\begin{array}{c}
R^{8} \\
H \\
N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{2} \\
R^{3} \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{4}
\end{array}$$
15

 $R^5$ ,  $R^6 = H$ 

Tabelle 1  $R^8 = H$ 

20	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	12.1	Н	Н	C1	Н	2-F
i	12.2	Н	Н	Cl	Н	2-C1
	12.3	Н	Н	Cl	Н	2-Br
25	12.4	Н	H	C1	Н	2-CN
	12.5	Н	Н	Cl	Н	2-CF <sub>3</sub>
	12.6	Н	Н	C1	H	2-NO <sub>2</sub>
	12.7	Н	Н	C1	Н	2-t-Bu
30	12.8	Н	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub>
	12.9	Н	Н	C1	H	2-OCH <sub>3</sub>
	12.10	H	H	Cl	Н	3-F
	12.11	Н	Н	C1	Н	3-C1
35	12.12	Н	H	C1	Н	3-CF <sub>3</sub>
	12.13	Н	H	C1	Н	3-CN
	12.14	Н	Н	C1	Н	3-OCH <sub>3</sub>
	12.15	Н	Н	Cl	Н	3-Ph
40	12.16	Н	H	C1	H	4-F
40	12.17	Н	H	Cl	Н	4-C1
	12.18	Н	H	C1	Н	4-Br
	12.19	Н	H	Cl	Н	4-CF <sub>3</sub>
	12.20	Н	Н	C1	H	4-CH <sub>3</sub>
45	12.21	Н	Н	C1	Н	4-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	12.22	Н	H	C1	Н	4-CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	2
	12.23	Н	Н	C1	Н	4-CN
ſ	12.24	Н	Н	C1	Н	2,4-di-F
5	12.25	Н	Н	Cl	Н	2-C1-4-F
I	12.26	Н	Н	Cl	Н	2,4-di-Br
I	12.27	H	Н	C1	н	2,4-di-NO <sub>2</sub>
ı	12.28	Н	Н	Cl	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-F
10	12.29	Н	Н	Cl	Н	2,6-di-F
10	12.30	Н	Н	Cl	Н	2,4,6-tri-CH <sub>3</sub>
	12.31	F	Н	Н	Н	4-F
	12.32	Cl	H	H	Н	4-F
	12.33	NO <sub>2</sub>	Н	Н	Н	4-F
15	12.34	H	F	Н	Н	4-F
	12.35	H	Cl	Н	Н	4-F
	12.36	H	CH <sub>3</sub>	H	Н	4-F
	12.37	Н	NO <sub>2</sub>	H	Н	4-F
20	12.38	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	4-F
	12.39	Н	Н	F	Н	4-F
	12.40	H	Н	Cl	Н	4-F
1	12.41	H	Н	Br	H	4-F
25	12.42	Н	Н	NO <sub>2</sub>	Н	4-F
	12.43	H	Н	OCF <sub>3</sub>	Н	4-F
	12.44	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	4-F
	12.45	Н	H	SCF <sub>3</sub>	H	4-F
30	12.46	Н	Н	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	4-F
30	12.47	Н	Н	Н	F	4-F
	12.48	Н	Н	Н	Cl	4-F
	12.49	Н	Н	Н	CF <sub>3</sub>	4-F
	12.50	F	Н	F	Н	4-F
35	12.51	Cl	H	C1	Н	4-F
	12.52	CH <sub>3</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	Н	4-F
	12.53	O-CH <sub>3</sub>	Н	O-CH <sub>3</sub>	H	4-F
	12.54	Cl	F	H	Н	4-F
40	12.55	Cl	Cl	Н	Н	4-F
	12.56	Cl	CH <sub>3</sub>	Н	Н	4-F
	12.57	Н	Br	Н	Cl	4-F
	12.58	Н	Cl	Н	ОН	4-F
45	12.59	Н	O-CH <sub>3</sub>	Н	NO <sub>2</sub>	4-F
	12.60	Н	F	C1	H	4-F
	12.61	Н	CH <sub>3</sub>	Cl	Н	4-F

				12	i	
	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	12.62	Н	Н	Cl	Cl	4-F
	12.63	Cl	Н	Н	Cl	4-F
5	12.64	C1	F	C1	Н	4-F
5	12.65	Н	Н	Cl	CN	4-F
	12.66	Cl	CH <sub>3</sub>	C1	Н	4-F
	12.67	Cl	Cl	Cl	Н	4-F
	12.68	Cl	Cl	C1	Cl	4-F
10	12.69	Н	Н	Н	Cl	2-C1-4F
	12.70	Н	Н	H .	Cl	2-F-4-Br
	12.71	Н	Н	Н	C1 -	2,3-di-CH <sub>3</sub>
	12.72	Н	Н	Н	C1	2-F-4-C1
15	12.73	Н	Н	Н	C1	2,4-di-Cl-6-F
	12.74	Н	Н	Н	Cl	2,4-di-F
	12.75	Н	Н	H	Cl	2,4-di-CH <sub>3</sub>
	12.76	Н	Н	Н	Cl	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20	12.77	Н	Н	H	C1	2-CH <sub>3</sub> -4-F
	12.78	Н	H	H	Cl	3-CH <sub>3</sub> -4-C1
	12.79	Н	Н	Cl	Н	Н
	12.80	Н	H	C1	Н	3-CH <sub>3</sub>
-25	12.81	H	Н	Cl	Н	3-Br
	12.82	Н	H	C1	Н	3-NO <sub>2</sub>
	12.83	H	H	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
	12.84	Н	H	Cl	Н	2-C1-6-F
2.0	12.85	Н	Н	C1	Н	2,3-di-CH <sub>3</sub>
30	12.86	Н	Н .	C1	Н	2,4-di-CH <sub>3</sub>
	12.87	Н	Н	C1	Н	2,5-di-CH <sub>3</sub>
	12.88	Н	Н	Cl	Н	2,5-di-F
	12.89	н	Н	C1	Н	2-NO <sub>2</sub> -4-CN
35	12.90	Н	Н	Cl	Н	2-CN-3-C1
	12.91	Н	Н	C1	Н	3-CN
	12.92	Н	H	C1	Н	2,3-di-Cl
	12.93	Н	Н	Cl	Н	2,5-di-Cl
40	12.94	H	Н	C1	Н	2,4,6-tri-Cl
	12.95	Н	Н	C1	Н	2,3,4-tri-Cl
	12.96	Н	Н	C1	Н	2-C1-4-CF <sub>3</sub>
	12.97	Н	Н	C1	H	2,6-di-Cl
45	12.98	Н	Н	Cl	Н	2-C1-5-CF <sub>3</sub>
	12.99	Н	Н	Cl	H	2-C1-6-CH <sub>3</sub>
	12.100	Н	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-C1

	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	2
	12.101	H	H	Cl	Н	2,4-di-Cl
	12.102	H	Н	Cl	Н	3,4-di-Cl
5	12.103	Н	Н	Cl	Н	3,5-di-C1
	12.104	H	Н	C1	Н	3,4-di-CH <sub>3</sub>
	12.105	Н	Н	C1	Н	3,5-di-CH <sub>3</sub>
	12.106	Н	Н	Cl	Н	3-C1-4-CH <sub>3</sub>
10	12.107	Н	Н	Cl	Н	3-C1-4F
10	12.108	Н	Н	C1	Н	3,5-di-CF <sub>3</sub>
	12.109	Н	Н	C1	Н	3-CF <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> S
	12.110	Н	Н	Cl	Н	2-CH <sub>3</sub> -5-F
	12.111	Н	Н	Cl	Н	4-CF <sub>3</sub> O
15	12.112	Н	Н	Cl	H	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	12.113	Н	Н	Cl	Н	2,6-di-Cl-4-CF <sub>3</sub>
	12.114	Н	Н	C1	Н	3-C1-6-CH <sub>3</sub>
	12.115	Н	Н	Cl	Н	2-CN-3-F
20	12.116	Н	Н	C1	Н	2-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	12.117	Н	Н	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
	12.118	Н	Н	C1	Н	4-OCH <sub>3</sub>
	12.119	H	Н	C1	Н	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
25	12.120	C1	H	C1	H	Н
	12.121	C1	H	C1	Н	3-CH <sub>3</sub>
	12.122	Cl	H	Cl	Н	3-Br
	12.123	C1	Н	C1	Н	3-NO <sub>2</sub>
30	12.124	C1	Н	Cl	Н	4-NO <sub>2</sub>
30	12.125	Cl	H	C1	Н	2-C1-6-F
	12.126	C1	Н	C1	Н	2,3-di-CH <sub>3</sub>
	12.127	C1	Н	Cl	H	2,4-di-CH <sub>3</sub>
	12.128	C1	Н	Cl	Н	2,5-di-CH <sub>3</sub>
35	12.129	Cl	Н	Cl	Н	2,5-di-F
	12.130	Cl	Н	C1	Н	2-NO <sub>2</sub> -4-CN
	12.131	Cl	Н	Cl	Н	2-CN-3-C1
40	12.132	Cl	Н	Cl	Н	3-CN
	12.133	C1	Н	Cl	Н	2,3-di-Cl
	12.134	Cl	Н	Cl	Н	2,5-di-Cl
:	12.135	Cl	Н	Cl	H	2,4,6-tri-Cl
	12.136	Cl	Н	C1	Н	2,3,4-tri-Cl
45	12.137	C1	Н	Cl	Н	2-C1-4-CF <sub>3</sub>
	12.138	C1	Н	C1	Н	2,6-di-Cl
	12.139	C1	Н	C1	Н	2-C1-5-CF <sub>3</sub>

	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	12.140	C1	Н	Cl	Н	2-C1-6-CH <sub>3</sub>
	12.141	C1	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl
5	12.142	Cl	Н	C1	Н	2,4-di-Cl
	12.143	C1	Н	C1	Н	3,4-di-Cl
	12.144	C1	Н	C1	Н	3,5-di-Cl
	12.145	C1	Н	C1	Н	3,4-di-CH <sub>3</sub>
	12.146	Cl	Н	C1	Н	3,5-di-CH <sub>3</sub>
10	12.147	C1	Н	Cl	Н	3-C1-4-CH <sub>3</sub>
	12.148	Cl	Н	Cl	Н	3-C1-4F
	12.149	Cl	Н	C1	Н	3,5-di-CF <sub>3</sub>
	12.150	Cl	Н	C1	Н	3-CF <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> S
15	12.151	C1	Н	Cl	Н	2-CH <sub>3</sub> -5-F
	12.152	Cl	Н	Cl	Н	4-CF <sub>3</sub> O
	12.153	C1 .	H	Cl	Н	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	12.154	C1	Н	Cl	Н	2,6-di-Cl-4-CF <sub>3</sub>
20	12.155	Cl	H	Cl	Н	3-C1-6-CH <sub>3</sub>
	12.156	Cl	Н	Cl	Н	2-CN-3-F
	12.157	Cl	Н	Cl	H	2-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	12.158	Cl	Н	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
- 25	12.159	Cl	H	Cl	Н	4-OCH <sub>3</sub>
	12.160	Cl	Н	C1	Н	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	12.161	Cl	Н	Cl	Н	2-F
	12.162	Cl	Н	Cl	Н	2-C1
20	12.163	Cl	н	C1	H	2-Br
30	12.164	C1	Н	C1	Н	2-CN
	12.165	Cl	H	C1	Н	2-CF <sub>3</sub>
	12.166	C1	Н	Cl	Н	2-NO <sub>2</sub>
	12.167	C1	Н	Cl	Н	2-t-Bu
35	12.168	Cl	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub>
	12.169	Cl	Н	Cl	Н	2=OCH <sub>3</sub>
	12.170	C1	H	C1	Н	3-F
	12.171	Cl	Н	Cl	Н	3-C1
40	12.172	Cl	Н	Cl	Н	3-CF <sub>3</sub>
	12.173	Cl	Н	Cl	H	3-CN
	12.174	Cl	H	Cl	Н	3-OCH <sub>3</sub>
	12.175	C1	Н	Cl	H	3-Ph
45	12.176	Cl	Н		Н	4-F
	12.177	Cl	Н		Н	4-C1
	12.178	C1	Н	Cl	H	4-Br

25

	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	12.179	Cl	Н	Cl	Н	4-CF <sub>3</sub>
	12.180	Cl	Н	C1	Н	4-CH <sub>3</sub>
5	12.181	Cl	Н	C1	Н	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	12.182	C1	Н	Cl	Н	4-CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	12.183	C1	Н	C1	Н	4-CN
	12.184	C1	Н	C1	Н	2,4-di-F
10	12.185	C1	Н	C1	Н	2-C1-4-F
10	12.186	C1	Н	Cl	Н	2,4-di-Br
	12.187	Cl	Н	C1	Н	2,4-di-NO <sub>2</sub>
	12.188	Cl	Н	Cl	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-F
	12.189	Cl	Н	C1	Н	2,6-di-F
15	12.190	Cl	Н	C1	Н	2,4,6-tri-CH <sub>3</sub>
	12.191	Н	Н	Н	Cl	н
	12.192	Н	Н	F	H	н

- 20 Des weiteren sind die folgenden Verbindungen der Formel Ic besonders bevorzugt:
  - die Verbindungen 1.1a 1.192a, die sich von den entsprechenden Verbindungen 1.1 - 1.192 der Tabelle 1 dadurch unterscheiden, daß der Substituent R<sup>8</sup> CH<sub>3</sub> bedeutet.
  - die Verbindungen 1.1b 1.192b, die sich von den entsprechenden Verbindungen 1.1 1.192 der Tabelle 1 dadurch unterscheiden, daß der Substituent  $R^8$   $C_2H_5$  bedeutet.
  - die Verbindungen 1.1c 1.192c, die sich von den entsprechenden Verbindungen 1.1 1.192 der Tabelle 1 dadurch unterscheiden, daß der Substituent  $R^8$  i- $C_3H_7$  bedeutet.
- 35 die Verbindungen 1.1d 1.192d, die sich von den entsprechenden Verbindungen 1.1 1.192 der Tabelle 1 dadurch unterscheiden, daß der Substituent  $R^8$  c- $C_5H_9$  bedeutet.
- die Verbindungen 1.1e 1.192e, die sich von den entsprechenden Verbindungen 1.1 1.192 der Tabelle 1 dadurch unterscheiden, daß der Substituent  $R^8$   $CH_2$ - $C_6H_5$  bedeutet.
- die Verbindungen 1.1f 1.192f, die sich von den entsprechenden Verbindungen 1.1 1.192 der Tabelle 1 dadurch unterscheiden, daß der Substituent R<sup>8</sup> COCH<sub>3</sub> bedeutet.

1	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	2.193	Н	Н	Cl	H	2-C1
	2.194	Н	н	Cl	Н	2-Br
15	2.195	Н	Н	C1	Н	2-CN .
	2.196	Н	Н	C1	Н	2-CF <sub>3</sub>
	2.197	Н	Н	Cl	Н	2-NO <sub>2</sub>
	2.198	Н	Н	C1	Н	2-t-Bu
20	2.199	Н	Н	Cl	H	2-CH <sub>3</sub>
	2.200	Н	Н	Cl	Н	2-OCH <sub>3</sub>
	2.201	Н	Н	Cl	Н	3-F
	2.202	Н	Н	C1	Н	3-C1
0.5	2.203	Н	Н	C1	Н	3-CF <sub>3</sub>
25	2.204	Н	Н	C1	Н	3-CN
	2.205	Н	Н	C1	Н	3-OCH <sub>3</sub>
	2.206	Н	Н	Cl	Н	3-Ph
	2.207	Н	Н	C1	Н	4-F
30	2.208	Н	Н	Cl	Н	4-C1
	2.209	Н	H	C1	Н	4-Br
	2.210	Н	Н	C1	Н	4-CF <sub>3</sub>
	2.211	Н	Н	C1	H	4-CH <sub>3</sub>
35	2.212	Н	Н	Cl	Н	4-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	2.213	Н	Н	C1	Н	4-CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	2.214	Н	Н	C1	Н	4-CN
	2.215	Н	Н	C1	Н	2,4-di-F
40	2.216	Н	Н	Cl	Н	2-C1-4-F
	2.217	Н	H	C1	H	2,4-di-Br
	2.218	Н	Н	Cl	Н	2,4-di-NO <sub>2</sub>
	2.219	Н	Н	C1	H	2-CH <sub>3</sub> -4-F
4-5	2.220	Н	Н	C1	H	2,6-di-F
45	2.221	н	Н	Cl	Н	2,4,6-tri-CH <sub>3</sub>
	2.222	F	H	Н	Н	4-F

2.230 H H H F H 4-F  2.231 H H H C1 H 4-F  2.232 H H H Br. H 4-F  2.233 H H H NO2 H 4-F  2.233 H H H NO2 H 4-F  2.234 H H C1 C1 H 4-F  2.235 H H C1 H C2 H 4-F  2.236 H H C1 H C2 H 4-F  2.237 H H H C1 H C2 H 4-F  2.238 H H H H C1 H C1 H C1 H C1 H C1 H C1 H		20							
2.224   NO2		Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z		
The image		2.223	Cl	H	Н	Н	4-F		
2.226		2.224	NO <sub>2</sub>	Н	Н	Н	4-F		
2.227	5	2.225	Н	F	Н	Н	4-F		
10   2.228		2.226	Н	C1	Н	Н	4-F		
10 2.229 H OC2H5 H H 4-F 2.230 H H H F H 4-F 2.231 H H H ST H 4-F 2.232 H H H BT H 4-F 2.233 H H H OC2 H 4-F 2.233 H H H OC2 H 4-F 2.234 H H OC2 H 4-F 2.235 H H H OC2H5 H 4-F 2.236 H H C2H5 H 4-F 2.237 H H C2H5 H 4-F 2.238 H H H F C1 4-F 2.239 H H H F C1 4-F 2.240 H H H C1 4-F 2.240 H H H C1 4-F 2.241 F H F H F H 4-F 2.241 F H F H F H 4-F 2.242 C1 H C1 H 4-F 2.243 CH3 H CH3 H 4-F 2.244 O-CH3 H CH3 H 4-F 2.245 C1 F H H 4-F 2.246 C1 C1 H C1 H 4-F 2.247 C1 CH3 H H 4-F 2.248 H BT H C1 4-F 2.249 H C1 H A-F 2.249 H C1 H A-F 2.250 H O-CH3 H NO2 4-F 3.250 H CH3 H NO2 4-F 3.251 H F C1 H A-F 3.252 H C1 H C1 H A-F 3.253 H C1 H C1 H A-F 3.254 C1 H C1 H A-F 3.255 H C1 H C1 H A-F 3.255 H C1 H C1 H A-F 3.256 H C1 C1 H A-F 3.257 C1 CH3 H NO2 4-F 3.258 C1 C1 H C1 H A-F 3.257 C1 CH3 H NO2 4-F 3.258 C1 C1 H C1 H A-F 3.258 C1 C1 H A-F 3.257 C1 CH3 CH3 H NO2 4-F 3.258 C1 C1 H A-F 3.258 C1 C1 H A-F 3.258 C1 C1 H A-F 3.259 C1 C1 C1 C1 H A-F 3.250 C1		2.227	Н	CH <sub>3</sub>	Н	Н	4-F		
10 2.230		2.228	Н	NO <sub>2</sub>	Н	Н	4-F		
2.230 H H H C1 H 4-F  2.231 H H H C1 H 4-F  2.232 H H H NO2 H 4-F  2.233 H H H NO2 H 4-F  2.234 H H C2H5 H 4-F  2.235 H H C2H5 H 4-F  2.236 H H SCF3 H 4-F  2.237 H H C1 4-F  2.238 H H H C1 4-F  2.239 H H H C1 4-F  2.240 H H H C7 4-F  2.240 H H H C7 4-F  2.241 F H F H F H 4-F  2.241 F H F H F H 4-F  2.242 C1 H C1 H 4-F  2.243 CH3 H CH3 H 4-F  2.244 O-CH3 H O-CH3 H 4-F  2.245 C1 F H H 4-F  2.246 C1 C1 H 4-F  2.247 C1 CH3 H A-F  2.248 H B H H C1 4-F  2.248 H B B H C1 4-F  2.249 H C1 H A-F  2.249 H C1 H A-F  2.250 H O-CH3 H NO2 4-F  2.250 H C1 H C1 H 4-F  2.250 H C1 H C1 C1 H 4-F  2.250 H C1 H C1 H 4-F  2.250 H C1 H H C1 C1 H-F  2.250 C1 F C1 H 4-F  2.250 C1 F C1 H 4-F  2.250 C1 CH3 C1 H 4-F  2.250 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.250 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1  2.250 C1  2.250 C1		2.229	Н	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	4-F		
2.232	10	2.230	Н	H	F	Н	4-F		
2.233 H H H NO2 H 4-F  2.234 H H H OCF3 H 4-F  2.235 H H H SCF3 H 4-F  2.236 H H H SCF3 H 4-F  2.237 H H H OCC2H5 H 4-F  2.238 H H H H C1 4-F  2.239 H H H C1 4-F  2.240 H H H C1 H 4-F  2.241 F H F H C1 H 4-F  2.242 C1 H C1 H 4-F  2.243 CH3 H O-CH3 H 4-F  2.244 O-CH3 H O-CH3 H 4-F  2.245 C1 F H H H 4-F  2.246 C1 C1 H H 4-F  2.246 C1 C1 H H 4-F  2.247 C1 CH3 H H 4-F  2.248 H BF H C1 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH3 H NO2 4-F  2.251 H F C1 H OH 4-F  2.252 H CH3 CH3 C1 H A-F  2.252 H CH3 C1 H A-F  2.255 C1 F C1 H A-F  2.256 H H C1 C1 H A-F  2.257 C1 CH3 C1 H A-F  2.258 C1 C1 F C1 H A-F  2.258 C1 C1 F C1 H A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.257 C1 CH3 C1 H A-F  2.258 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 C1		2.231	Н	Н	C1	Н	4-F		
15   2.233		2.232	Н	Н	Br_	Н	4-F		
2.235 H H C2H5 H 4-F  2.236 H H H SCF3 H 4-F  2.237 H H H O-C2H5 H 4-F  2.238 H H H H F F 4-F  2.239 H H H H C1 4-F  2.240 H H H C1 H 4-F  2.241 F H F H G1 H 4-F  2.242 C1 H C1 H 4-F  2.243 CH3 H O-CH3 H 4-F  2.244 O-CH3 H O-CH3 H 4-F  2.245 C1 F H H H 4-F  2.246 C1 C1 H A-F  2.246 C1 C1 H A-F  2.247 C1 CH3 H A-F  2.248 H BF H C1 A-F  2.248 H BF H C1 A-F  2.250 H O-CH3 H NO2 A-F  35 2.251 H F C1 H A-F  2.252 H CH3 C1 H A-F  2.253 H H C1 C1 A-F  2.255 C1 F C1 H A-F  2.256 H CH3 C1 H A-F  2.257 C1 CH3 C1 H A-F  2.258 C1 C1 H A-F  2.258 C1 C1 H A-F  2.258 C1 C1 C1 H A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 C1		2.233	Н	Н		Н			
2.236 H H H SCF3 H 4-F 2.237 H H H G-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H 4-F 2.238 H H H H F F 4-F 2.239 H H H H C1 4-F 2.240 H H H H C5 4-F 2.241 F H F H 4-F 2.242 C1 H C1 H 4-F 2.243 CH <sub>3</sub> H CH <sub>3</sub> H 4-F 2.244 O-CH <sub>3</sub> H O-CH <sub>3</sub> H 4-F 2.245 C1 F H H 4-F 2.246 C1 C1 H H 4-F 2.246 C1 C1 H H 4-F 2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H 4-F 2.248 H Br H C1 4-F 2.249 H C1 H OH 4-F 2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 35 2.251 H F C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H C1 C1 C1 H 4-F 2.256 H H C1 C1 C1 H 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.250 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.250 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.257 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.258 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.250 C1 C1 C1 C1 C1 A-F	15	2.234	Н	Н	OCF <sub>3</sub>	Н	4-F		
2.237 H H H H O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H 4-F  2.238 H H H H F G 4-F  2.239 H H H H C1 4-F  2.240 H H H H C53 4-F  2.241 F H F H 4-F  2.242 C1 H C1 H 4-F  2.243 CH <sub>3</sub> H CH <sub>3</sub> H 4-F  2.244 O-CH <sub>3</sub> H O-CH <sub>3</sub> H 4-F  2.245 C1 F H H 4-F  2.246 C1 C1 H H 4-F  2.246 C1 C1 H H 4-F  2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H 4-F  2.248 H Br H C1 H A-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F  35 2.251 H F C1 H 4-F  2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.253 H H C1 C1 C1 H 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 F C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1		2.235	Н	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	4-F		
20 2.238		2.236	Н	Н	SCF <sub>3</sub>	Н	4-F		
2.239 H H H H H C1 4-F 2.240 H H H H C53 4-F 2.241 F H F H 4-F 2.242 C1 H C1 H 4-F 2.243 CH <sub>3</sub> H CH <sub>3</sub> H 4-F 2.244 O-CH <sub>3</sub> H O-CH <sub>3</sub> H 4-F 2.245 C1 F H H H 4-F 2.246 C1 C1 H H 4-F 2.246 C1 C1 H H 4-F 2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H 4-F 2.248 H Br H C1 4-F 2.249 H C1 H OH 4-F 2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 3.5 2.251 H F C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.253 H H H C1 C1 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H H C1 C1 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.250 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F		2.237	Н	Н	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	4-F		
2.240 H H H H H CF3 4-F  2.241 F H F H F H 4-F  2.242 C1 H Cl H 4-F  2.243 CH3 H CH3 H 4-F  2.244 O-CH3 H O-CH3 H 4-F  2.245 C1 F H H H 4-F  2.246 C1 C1 H H 4-F  2.247 C1 CH3 H H 4-F  2.248 H Br H C1 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH3 H NO2 4-F  2.251 H F C1 H 4-F  2.252 H CH3 C1 H 4-F  2.253 H H H C1 C1 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H H CH3 C1 H 4-F  2.257 C1 CH3 C1 H 4-F  2.257 C1 CH3 C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 C1	20	2.238	Н	Н	Н	F	4-F		
2.241 F H F H 4-F 2.242 C1 H C1 H 4-F 2.243 CH <sub>3</sub> H CH <sub>3</sub> H 4-F 2.244 O-CH <sub>3</sub> H O-CH <sub>3</sub> H 4-F 2.245 C1 F H H H 4-F 2.246 C1 C1 H H H 4-F 2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H 4-F 2.248 H Br H C1 4-F 2.249 H C1 H OH 4-F 2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 2.251 H F C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.253 H H H C1 C1 H 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H C1 C1 C1 H 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1		2.239	Н	Н	Н	Cl	4-F		
25		2.240	Н	Н	Н	CF <sub>3</sub>	4-F		
2.243 CH <sub>3</sub> H CH <sub>3</sub> H 4-F 2.244 O-CH <sub>3</sub> H O-CH <sub>3</sub> H 4-F 2.245 Cl F H H H 4-F 2.246 Cl Cl Cl H H H 4-F 2.248 H Br H Cl 4-F 2.249 H Cl H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> Cl H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> Cl H 4-F 2.253 H H H Cl Cl Cl A-F 2.255 Cl F Cl H H Cl Cl A-F 2.256 H H H Cl Cl Cl A-F 2.256 H H H Cl Cl A-F 2.256 Cl F Cl H A-F 2.257 Cl CH <sub>3</sub> Cl H A-F 2.258 Cl Cl Cl Cl A-F 2.258 Cl Cl Cl Cl A-F 2.259 Cl Cl Cl Cl Cl A-F 2.250 Cl Cl Cl Cl Cl A-F 2.250 Cl Cl Cl Cl Cl A-F 2.259 Cl Cl Cl Cl Cl Cl A-F 2.259 Cl Cl Cl Cl Cl Cl A-F		2.241	F	Н	F	Н	4-F		
2.243 CH <sub>3</sub> H CH <sub>3</sub> H 4-F  2.244 O-CH <sub>3</sub> H O-CH <sub>3</sub> H 4-F  2.245 C1 F H H H 4-F  2.246 C1 C1 H H 4-F  2.247 C1 CH <sub>3</sub> H C1 4-F  2.248 H Br H C1 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F  2.251 H F C1 H 4-F  2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.253 H H H C1 C1 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.256 H H C1 C1 H 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.250 H H H C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F	25	2.242	Cl	H	Cl	Н	4-F		
2.245 C1 F H H H 4-F  2.246 C1 C1 H H H 4-F  2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H H 4-F  2.248 H Br H C1 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F  2.251 H F C1 H 4-F  2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.253 H H H C1 C1 4-F  2.253 H H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.254 C1 H H C1 C1 4-F  2.256 H H H C1 CN 4-F  2.256 H H H C1 CN 4-F  2.256 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 C1 C1 A-F  2.259 C1 C1 C1 C1 A-F  2.260 H H H C1 C1 C1 A-F		2.243	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Н	4-F		
30 2.246 C1 C1 H H H 4-F 2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H H 4-F 2.248 H Br H C1 4-F 2.249 H C1 H OH 4-F 2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 2.251 H F C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.253 H H C1 C1 C1 4-F 2.253 H H C1 C1 C1 4-F 2.254 C1 H H C1 C1 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H C1 CN 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 A-F 2.260 H H H C1 C1 C1 A-F		2.244	O-CH <sub>3</sub>	Н	O-CH <sub>3</sub>	Н	4-F		
30 2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H H 4-F  2.248 H Br H C1 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F  35 2.251 H F C1 H 4-F  2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.253 H H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.254 C1 H H C1 C1 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H H C1 CN 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.258 C1		2.245	Cl	F	H	Н	4-F		
2.247 C1 CH <sub>3</sub> H H Q-F  2.248 H Br H C1 4-F  2.249 H C1 H OH 4-F  2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F  2.251 H F C1 H 4-F  2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.253 H H C1 C1 C1 4-F  2.254 C1 H H C1 C1 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H H C1 CN 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 C1 C1 4-F	2.0	1	Cl	Cl	Н	Н	4-F		
2.249 H C1 H OH 4-F 2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F 2.251 H F C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.253 H H CH <sub>3</sub> C1 C1 4-F 2.254 C1 H H C1 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.258 C1	30	2.247	Cl	CH <sub>3</sub>	Н	Н	4-F		
2.250 H O-CH <sub>3</sub> H NO <sub>2</sub> 4-F  2.251 H F Cl H 4-F  2.252 H CH <sub>3</sub> Cl H 4-F  2.253 H H Cl Cl 4-F  2.254 Cl H Cl H 4-F  2.255 Cl F Cl H 4-F  2.256 H H Cl Cl CN 4-F  2.257 Cl CH <sub>3</sub> Cl H 4-F  2.257 Cl CH <sub>3</sub> Cl H 4-F  2.258 Cl Cl Cl Cl H 4-F  2.259 Cl Cl Cl Cl Cl 4-F  2.260 H H H Cl Cl Cl 4-F		2.248	Н	Br	Н	Cl	4-F		
35 2.251 H F C1 H 4-F 2.252 H CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.253 H H C1 C1 C1 4-F 2.254 C1 H H C1 4-F 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H C1 CN 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 H 4-F 2.260 H H H C1 C1 C1 4-F		2.249	Н	C1	Н	ОН	4-F		
2.252 H CH <sub>3</sub> Cl H 4-F  2.253 H H H CCl Cl 4-F  2.254 Cl H H CCl 4-F  2.255 Cl F Cl H 4-F  2.256 H H CCC CN 4-F  2.257 Cl CH <sub>3</sub> Cl H 4-F  2.258 Cl CCC CCC CCC CCC CCC CCC CCC CCC CCC		2.250	Н	O-CH <sub>3</sub>	Н	NO <sub>2</sub>	4-F		
2.253 H H H C1 C1 4-F  2.254 C1 H H C1 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H H C1 CN 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 C1 4-F  2.260 H H H C1 C1 C1 2-C1-4F	35	2.251	Н	F	Cl	Н	4-F		
2.254 C1 H H C1 4-F  2.255 C1 F C1 H 4-F  2.256 H H C1 CN 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 4-F  2.260 H H H C1 C1 C1 2-C1-4F		2.252	Н	CH <sub>3</sub>	Cl	Н	4-F		
40 2.255 C1 F C1 H 4-F 2.256 H H C1 CN 4-F 2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 C1 4-F 2.260 H H H C1 2-C1-4F		2.253	Н	Н	C1	Cl	4-F		
2.256 H H C1 CN 4-F  2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F  2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 4-F  2.260 H H H C1 C1 C1 2-C1-4F		2.254	Cl	Н		C1	4-F		
2.257 C1 CH <sub>3</sub> C1 H 4-F 2.258 C1 C1 C1 H 4-F 2.259 C1 C1 C1 C1 4-F 2.260 H H H C1 2-C1-4F	40	2.255	Cl	F	C1	Н	4-F		
2.258 C1 C1 C1 H 4-F  2.259 C1 C1 C1 C1 4-F  2.260 H H H C1 2-C1-4F			Н	Н	C1	CN	4-F		
45 2.259 C1 C1 C1 C1 4-F 2.260 H H H C1 2-C1-4F		2.257	Cl	CH <sub>3</sub>			4-F		
45 2.260 H H H C1 2-C1-4F		2.258	C1	Cl	Cl	Н	4-F		
2.260 H H H C1 2-C1-4F	45	2.259	Cl	Cl	Cl	C1	4-F		
2 261   4   4   C1   2-F-4-Pr	7,	2.260	Н	Н	Н	C1	<u> </u>		
2.201 11 11 11 21 4 11		2.261	Н	Н	Н	Cl	2-F-4-Br		

1	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	2.262	Н	Н	Н	C1	2,3-di-CH <sub>3</sub>
	2.263	Н	Н	Н	Cl	2-F-4-C1
5	2.264	Н	Н	Н	C1	2,4-di-Cl-6-F
3	2.265	Н	Н	Н	Cl	2,4-di-F
	2.266	Н	Н	Н	C1	2,4-di-CH <sub>3</sub>
	2.267	Н	Н	Н	Cl	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	2.268	Н	Н	н	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-F
10	2.269	Н	Н	Н	Cl	3-CH <sub>3</sub> -4-Cl
	2.270	Н	Н	Cl	Н	Н
	2.271	Н	Н	Cl	Н	3-CH <sub>3</sub>
	2.272	Н	н	Cl	Н	3-Br
15	2.273	Н	Н	C1	Н	3-NO <sub>2</sub>
	2.274	Н	Н	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
	2.275	Н	Н	C1	Н	2-C1-6-F
	2.276	Н	Н	Cl	Н	2,3-di-CH <sub>3</sub>
20	2.277	Н	Н	Cl	Н	2,4-di-CH <sub>3</sub>
	2.278	Н	Н	C1	Н	2,5-di-CH <sub>3</sub>
	2.279	Н	Н	C1	Н	2,5-di-F
	2.280	Н	Н	Cl	Н	2-NO <sub>2</sub> -4-CN
25	2.281	Н	Н	C1	H	2-CN-3-C1
23	2.282	Н	Н	C1	Н	3-CN
	2.283	Н	Н	C1	Н	2,3-di-Cl
	2.284	Н	Н	Cl	Н	2,5-di-Cl
	2.285	Н	H	C1	Н	2,4,6-tri-Cl
30	2.286	Н .	H	Cl	Н	2,3,4-tri-Cl
	2.287	Н	Н	Cl	Н	2-C1-4-CF <sub>3</sub>
	2.288	Н	Н	Cl	Н	2,6-di-C1
	2.289	Н	H	Cl	Н	2-C1-5-CF <sub>3</sub>
35	2.290	Н	H	Cl	Н	2-C1-6-CH <sub>3</sub>
	2.291	Н	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl
	2.292	Н	Н	Cl	Н	2,4-di-C1
	2.293	Н	Н	Cl	Н	3,4-di-Cl
40	2.294	Н	Н	Cl	Н	3,5-di-Cl
	2.295	Н	Н	Cl	н	3,4-di-CH <sub>3</sub>
	2.296	Н	Н	C1	н	3,5-di-CH <sub>3</sub>
	2.297	Н	Н	C1	Н	3-C1-4-CH <sub>3</sub>
45	2.298	Н	Н	Cl	Н	3-C1-4F
73	2.299	Н	Н	C1	Н	3,5-di-CF <sub>3</sub>
	2.300	Н	Н	Cl	Н	3-CF <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> S

	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	z
	2.301	Н	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub> -5-F
	2.302	Н	Н	Cl	Н	4-CF <sub>3</sub> O
5	2.303	Н	Н	C1	Н	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	2.304	Н	Н	C1	Н	2,6-di-Cl-4-CF <sub>3</sub>
	2.305	Н	Н	C1	Н	3-C1-6-CH <sub>3</sub>
	2.306	Н	Н	C1	Н	2-CN-3-F
10	2.307	Н	H	C1	Н	2-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
10	2.308	Н	Н	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
	2.309	Н	Н	Cl	Н	4-OCH <sub>3</sub>
	2.310	H	H	Cl	Н	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> - ·
	2.311	Cl	H	C1	Н	н
15	2.312	C1	H	C1	H .	3-CH <sub>3</sub>
	2.313	C1	Н	C1	Н	3-Br
	2.314	Cl	H	C1	Н	3-NO <sub>2</sub>
	2.315	C1	H	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
20	2.316	C1	H	Cl	H	2-C1-6-F
	2.317	C1	H	C1	Н	2,3-di-CH <sub>3</sub>
	2.318	Cl	H	C1	Н	2,4-di-CH <sub>3</sub>
	2.319	Cl	H	C1	H	2,5-di-CH <sub>3</sub>
25	2.320	C1	Н	C1	Н	2,5-di-F
	2.321	C1	H	Cl	H	2-NO <sub>2</sub> -4-CN
	2.322	C1	Н	C1	H	2-CN-3-C1
	2.323	C1	Н	Cl	Н	3-CN
30	2.324	Cl	Н	C1	H	2,3-di-Cl
30	2.325	Cl	Н	Cl	Н	2,5-di-Cl
	2.326	Cl	Н	C1	Н	2,4,6-tri-Cl
	2.327	Cl	Н	C1	Н	2,3,4-tri-Cl
	2.328	C1	Н	C1	Н	2-C1-4-CF <sub>3</sub>
35	2.329	C1	Н	Cl	Н	2,6-di-C1
	2.330	C1	Н	Cl	Н	2-C1-5-CF <sub>3</sub>
	2.331	Cl	Н	C1	H	2-C1-6-CH <sub>3</sub>
	2.332	Cl	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-Cl
40	2.333	C1	Н	C1	H	2,4-di-Cl
	2.334	Cl	Н	Cl	Н	3,4-di-Cl
	2.335	Cl	Н	C1	Н	3,5-di-Cl
	2.336	Cl	Н	C1	H	3,4-di-CH <sub>3</sub>
45	2.337	Cl	Н	Cl	Н	3,5-di-CH <sub>3</sub>
	2.338	Cl	Н	Cl	H	3-C1-4-CH <sub>3</sub>
	2.339	Cl	Н	Cl	H	3-C1-4F

1		р. :	В.	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	Nr.	K1	R <sub>2</sub>			3,5-di-CF <sub>3</sub>
	2.340	C1	H	C1	H	
	2.341	C1	Н	C1	H	3-CF <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> S
5	2.342	C1	H	C1	Н	2-CH <sub>3</sub> -5-F
	2.343	C1	Н	Cl	Н	4-CF <sub>3</sub> O
	2.344	C1	Н	Cl	Н	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	2.345	C1	Н	Cl	Н	2,6-di-Cl-4-CF <sub>3</sub>
10	2.346	Cl	Н	C1	Н	3-C1-6-CH <sub>3</sub>
10	2.347	Cl	Н	C1	Н	2-CN-3-F
	2.348	Cl	Н	C1	H	2-0-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	2.349	Cl	Н	C1	Н	4-NO <sub>2</sub>
	2.350	C1	H	C1	Н	4-OCH <sub>3</sub>
15	2.351	C1	Н	Cl	Н	4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	2.352	C1	H	C1	Н	2-F
	2.353	C1	Н	C1	Н	2-C1
	2.354	Cl	Н	Cl	Н	2-Br
20	2.355	C1	Н	Cl	Н	2-CN
	2.356	C1	Н	Cl	Н	2-CF <sub>3</sub>
	2.357	Cl	Н	Cl	Н	2-NO <sub>2</sub>
	2.358	C1	Н	C1	Н	2-t-Bu
25	2.359	C1	Н	C1	Н	2-CH <sub>3</sub>
25	2.360	Cl	Н	C1	Н	2-OCH <sub>3</sub>
	2.361	C1	Н	Cl	Н	3-F
	2.362	C1	Н	C1	Н	3-C1
	2.363	C1	Н	Cl	Н	3-CF <sub>3</sub>
30	2.364	Cl	H	Cl	Н	3-CN
	2.365	C1	Н	C1	Н	3-OCH <sub>3</sub>
	2.366	Cl	Н	Cl	Н	3-Ph
	2.367	Cl	Н	C1	Н	4-F
35	2.368	Cl	Н	C1	Н	4-C1
	2.369	Cl	Н	C1	Н	4-Br
	2.370	Cl	Н	C1	Н	4-CF <sub>3</sub>
	2.371	C1	Н	C1	Н	4-CH <sub>3</sub>
40	2.372	Cl	Н	C1	Н	4-C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
40	2.373	Cl	Н	C1	Н	4-CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	2.374	C1	Н	C1	Н	4-CN
	2.375	Cl	Н	Cl	Н	2,4-di-F
	2.376	C1	Н	Cl	Н	2-C1-4-F
45	2.377	Cl	Н	Cl	Н	2,4-di-Br
	2.378	Cl	Н	Cl	Н	2,4-di-NO <sub>2</sub>
	L	<u> </u>				

	Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z
	2.379	C1	Н	Cl	Н	2-CH <sub>3</sub> -4-F
	2.380	Cl	Н	Cl	Н	2,6-di-F
5	2.381	C1	Н	C1	Н	2,4,6-tri-CH <sub>3</sub>
	2.382	Н	Н	н	Cl	Н
	2.383	Н	Н	F	C1	Н
	2.384	Н	Н	Cl	Н	2-F

10
Die neuen Verbindungen der Formel I eignen sich als Fungizide.

Die neuen Verbindungen, bzw. die sie enthaltenden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen,

Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten dürch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgier-30 mitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. 35 Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-40 ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,
Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-

und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate
mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

5 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder
Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, iso-Tridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl
10 ether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat,
Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-15 meinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe herge-

- 20 stellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
- 25 Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

30

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- eine Mischung aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 70 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion.
- eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen iso-Butanol, 20 Gew.-Teilen des

. 7

Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;

- IV. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 55 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;
- eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80

  Gew.-Teilen, vorzugsweise einer festen erfindungsgemäßen

  Verbindung I, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Di-isobutylnaphthalin-2-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des
  Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel;
  durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man
  eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I und 97 Gew.-Teilen feinteiligem.
  Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 62 Gew.-Teilen pulverförmigem

  Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die
  Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese
  Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfindungsgemäßen Verbindung I, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 50 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen 45 Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Deuteromyceten, Ascomyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum

WO 97/10215 PCT/EP96/03894

27

Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 5 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser pflanzen.

10

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

15

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Speziell eignen sich die neuen Verbindungen zur Bekämpfung 20 folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kūrbisgewāchsen, Podosphaera leucotricha an Āpfeln, Uncinula necator an Reben,

- 25 Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Zierpflanzen und Gemüse,
- 30 Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen, Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

35

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt werden, z.B. gegen Paecilomyces variotii.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 40 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,025 und 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.
- 10 Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die 15 Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylen-

- 20 diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, AmmoniakKomplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), AmmoniakKomplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthal-säure-di-iso-propylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, 0,0-Diethyl-phthal-imidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
- 35 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoy1)-2-benz-imidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benz-imidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benz-imidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
  - N-Dichlorfluormethylthio-N', N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1, 2, 3-thiadiazol, 2-Rhodan-methylthiobenzthiazol, 1, 4-Dichlor-2, 5-dimethoxybenzol,
- 45 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thion-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Di-hydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-

5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan5 3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,

2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Di-methyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,

- 15 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]1H-1,2,4-triazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlor-
- 20 phenyl) (4-chlorphenyl) 5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl) 3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido) benzol,
  1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido) benzol, [2-(4-Chlorphenyl) ethyl] (1,1-dimethylethyl) 1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- 25 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie

verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Di-methyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlor-

- 30 benzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxa-
- 35 zolidin, 3-[(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-iso-propylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-tri-
- 40 azol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methyl-silyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol,

---

Strobilurine wie Methyl-E-methoximino- $[\alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]$  acetat, Methyl-E-2- $\{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyridimin-4-yl-oxy]$  phenyl $\}$ -3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino- $\{\alpha-(2,5-di-methyloxy)-o-tolyl\}$  acetamid.

5

Anilino-Pyrimidine wie N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)anilin, N-[4-methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

10 Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril.

Zimtsäureamide wie 3-(4-chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxy-phenyl)acrylsäuremorpholid.

15

7-Chlor-4-(N'-(3-Fluorphenylhydrazino)chinolin Hydrochlorid

5 g (0,026 mol) 4,7-Dichlorchinolin, 4,72 g (0,029 mol) 3-Fluor-phenylhydrazinhydrochlorid werden in 50 ml i-Butanol solange re20 fluxiert bis keine Ausgangsverbindung mehr nachgewiesen werden kann (HPLC-Kontrolle).

Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Diisopropylether nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 25 5,9g (70%) der Titelverbindung.

7-Chlor-4-(3-fluorphenylazo)chinolin

Zu 3,6 g (0,011 mol) 7-Chlor-4-(N'-(3-Fluorphenylhydra-30 zino)chinolin Hydrochlorid in 50 ml Eisessig werden 4,34 g (0,027 mol) Eisen-III-chlorid gegeben und 30 min refluxiert. Nach dem Abkühlen wird auf 500 ml Eiswasser gegeben und mit Ammoniumhydroxid-Lösung auf pH 10 gebracht. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit Ethanol extrahiert. Die 35 ethanolische Phase wird mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag abgesaugt.

Es werden 1,6 g (51%)der Azoverbindung erhalten. (Fp.145-1470)

40 Tabelle 3

(Physikalische Daten: IR  $[cm^{-1}]$ ,  $^{13}C$  [ppm gegen Tetramethylsilan], Smp. [°C])

$$R^{1}$$
 $R^{1}$ 
 $R^{1}$ 
 $R^{2}$ 
 $R^{3}$ 
 $R^{4}$ 
 $R^{4}$ 
 $R^{8}$ 
 $R^{9}$ 
 $R^{9}$ 
 $R^{9}$ 

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R4	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	Säure	IR [cm <sup>-1</sup> ]; <sup>13</sup> C (Atom); Smp. (°)
15	3.1	Н	Cl	Н	Н	2-Fluorphenyl	HC1	157,4 (C-4)
	3.2	Н	Cl	Н	Ħ	2-Methylphe- nyl	HC1	157,4 (C-4)
	3.3	н	Cl	Н	Н	2-Chlorphenyl	HC1	157,3 (C-4)
20	3.4	Н	Cl	Н	Н	2-Bromphenyl	HC1	>2400
	3.5	Н	Cl	Н	Н	3-Chlorphenyl	HC1	>2400
,	3.6	Н	Cl	Н	Н	3-Fluorphenyl	HC1	>240°
25	3.7	Н	C1	Н	Н	4-Chlorphenyl	HC1	3180, 2916, 1621, 1583, 1492, 1448, 1211, 864, 825
	3.8	Н	Cl	Н	Н	4-Fluorphenyl	HC1	>240°
30	3.9	н	Cl	Н	Н	4-Methylphe- nyl	HC1	3160, 2747, 1616, 1584, 1449, 1208, 819
	3.10	н	Cl	Н	Н	4-tert.Butyl-phenyl	HC1	>240°
	3.11	Н	Cl	Н	н	Phenyl	HC1	>2400
35	3.12	н	Cl	H	Н	2,4-Dimethyl- phenyl	HC1	157,3 (C-4)
	3.13	Н	Cl	Н	Н	2,4,6-Trich- lorphenyl	HC1	>240°
40	3.14	Н	Cl	Н	CH <sub>3</sub>	Phenyl	HC1	>2400
40	3.15	Н	Cl	н	н	2-Chlorphenyl	HC1	>2400
	3.16	Н	Cl	Н	Н	3-Trifluorme- thylphenyl	HC1	>2400
	3.17	Н	CF <sub>3</sub>	Н	Н	4-Chlorphenyl	HC1	
45	3.18	Н	Н	C1	Н	2-Fluorphenyl	HC1	
ı	3.19	Cl	Cl	Н	Н	4-Fluorphenyl	HC1	
	3.20	Н	Cl	Н	CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl	HC1	

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	Sāure	IR [cm <sup>-1</sup> ];  13C (Atom);  Smp. (°)
5	3.21	C1	Cl	Н	Н	2-Methylphe- nyl	HC1	
	3.22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	Н	2-Chlorphenyl	HC1	
	3.23	н	Н	Cl	Н	Phenyl	HC1	
	3.24	н	F	н	Н	4-Chlorphenyl	HC1	
10	3.25	н	CH <sub>3</sub>	Н	Н	4-Chlorphenyl	HC1	
10	3.26	н	Cl	Н	Н	4-Chlorphenyl	нооссоон	
	3.27	Н	Cl	Н	Н	4-Chlorphenyl	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H	
15	3.28	Cl	Cl	Н	Н	4-Chlorphenyl	HC1	3060, 2800, 1608, 1584, 1546, 1487, 1399, 870, 644
	3.29	Cl	Cl	Н	Н	2-Chlorphenyl	HC1	157 (C-4)
20	3.30	Cl	Cl	Н	Н	3-Trifluorme- thyl-5-chlor- phenyl	HC1	183-1840
	3.31	Н	Н	Cl	Н	2-Chlorphenyl	HC1	> 240°

25
$$\begin{array}{c}
\downarrow \\
N
\end{array}$$
1h
$$\begin{array}{c}
\downarrow \\
N
\end{array}$$

35  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  = H

	Nr.	R <sup>3</sup>	Z	Smp. [°C]
	6.1 C1		2-F-3-CF <sub>3</sub> -5-C1	216-218
40	6.2	C1	2-OCH <sub>3</sub> -3-C1-5-CF <sub>3</sub>	130-132
	6.3	Cl	2-C1-3-CF <sub>3</sub> -5-C1	265
	6.4	Cl	3-CF <sub>3</sub> -5-C1	222-225
	6.5	Cl	3-CF <sub>3</sub>	162-165
	6.6	Cl	3,5-di-CF <sub>3</sub>	180
45	6.7	Cl	3-C1-5-CF <sub>3</sub>	198-201

Nr.	R <sup>3</sup>	Z	Smp. [°C]
6.8	Cl	2-CF <sub>3</sub>	176-180
6.9	Cl	2-CH <sub>3</sub> -4-CF <sub>3</sub>	199-201

 $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8 = H$ 

20	Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>3</sup>	Z	Smp. [°C]
	7.1	C1	Cl	3-CF <sub>3</sub> -5-Cl	183-184
	7.2	Cl	Cl	3-CF <sub>3</sub>	165-167

25 Tabelle 6

	Nr.	Rl	R <sup>3</sup>	Z	Smp. [°C]
40	8.1	Cl	Cl	4-C1	183-186
	8.2	Н	Cl	4-C1	211-213

(Physikalische Daten: IR  $[cm^{-1}]$ ,  $^{13}C$  [ppm gegen Tetramethylsilan], Smp.  $[^{\circ}C]$ )

5

10

					<u> </u>	
	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>9</sup>	Smp. [°]
	7.1	Н	Cl	Н	2-Chlorphenyl	160-163
20	7.2	Н	Cl	Н	2-Fluorphenyl	133-135
	7.3	Н	Cl	Н	3-Fluorphenyl	145-147
	7.4	Н	Cl	Н	4-Methylphenyl	103-105
	7.5	Н	Cl	Н	4-Fluorphenyl	159-160
25	7.6	н	Cl	Н	4-Chlorphenyl	163-165
	7.7	Н	Cl	Н	Phenyl	105-108
	7.8	Н	Cl	н	2-Methylphenyl	94-96
	7.9	Н	Cl	Н	3-Chlorphenyl	120-122
3.0	7.10	Н	Н	Cl	Phenyl	139-141
30	7.11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	н	4-Methylphenyl	138-140
	7.12	H	F	Н	4-Fluorphenyl	102-104
	7.13	Н	F	н	4-Fluorphenyl	122-124
	7.14	H	F	Н	4-Chlorphenyl	167-168
35	7.15	н	CH <sub>3</sub>	Н	4-Chlorphenyl	92-94
	7.16	н	CH <sub>3</sub>	н	4-Fluorphenyl	96-98
	7.17	Cl	Cl	н	2-Chlorphenyl	186-188
	7.18	Cl	Cl	н	4-Chlorphenyl	188-189
40	7.19	Н	CF <sub>3</sub>	Н	4-Chlorphenyl	170-173
	7.20	Н	Н	Cl	2-Chlorphenyl	160-162
	7.21	Н	Н	Cl	4-Chlorphenyl	204-205
	7.22	н	Н	Cl	2-Fluorphenyl	165-167
45	7.23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	4-Chlorphenyl	164-166
30	7.24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	4-Fluorphenyl	117-118
	7.25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	2-Chlorphenyl	114-116

						واستنافا المستناب والمهاجون وأنباه والمتابين
	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R4	R <sup>9</sup>	Smp. [°]
	7.26	Cl	Cl	Н	2-Fluorphenyl	160-163
5	7.27	Н	Cl	Н	2,4,6-Trichlor- phenyl	191-193
	7.28	C1	Cl	Н	2-Methylphenyl	118-120
	7.29	н	C1	Н	3-Trifluorme- thylphenyl	121-123
10	7.30	н	Cl	Н	2,4-Dimethyl- phenyl	114-116
10	7.31	Cl	Cl	Н	4-Fluorphenyl	128-130
	7.32	Н	Cl	н	2-Bromphenyl	157-159
	7.33	Н	Cl	н	4-Chlorphenyl	168-170 <sup>1</sup> )
	7.34	Н	Cl	Н	4-Fluorphenyl	177-178 <sup>1</sup> )
15	7.35	H <sup>·</sup>	C1	Н	4-Chlorphenyl	136-139 <sup>2</sup> )
	7.36	Н	Cl	Н	4-Chlorphenyl	180-183 <sup>3</sup> )

- 1) N-Oxid am Stickstoffatom "\*"
- 20 <sup>2</sup>) N-Oxid am Stickstoffatom "\*\*"
  - 3) N-Oxid am Stickstoffatom "\*" und am Stickstoffatom "\*\*"

#### Anwendungsbeispiel 1

#### 25 Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielten, besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis var. trictici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zw. 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung ermittelt.

#### Bonitur:

Angabe der befallenen Blattfläche in Prozent

### 40 Tabelle 10

	Wirkstoff	%-Befall der Blätter nach Applikation von wäßri- ger Wirkstoffaufbereitung in ppm				
	Nr. 1.17	63	16	4 ppm		
4 =		0	1	8		
45	Unbehandelt	•	80	-		

Ι

#### Patentansprüche

1. Chinoline der Formel I

 $\begin{array}{c|c}
R^8 \\
R^7 \\
R^7 \\
R^9 \\
R^6 \\
R^6 \\
R^7 \\
R^6 \\
R^6
\end{array}$ 

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

15

 $R^1,R^2,R^3,R^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyalkyl,

20

 $R^5$ ,  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio;

25

 $R^7$  Wasserstoff,  $C_1-C_4-Alkyl$ , Formyl,  $C_1-C_4-Alkyl$ carbonyl,  $C_1-C_4-Alkoxycarbonyl$ ;

30

R8

Wasserstoff, Formyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkinyl oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkylcarbonyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, oder  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkenyl wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können,

35

Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl,

40

Aryl, Aryloxy;

45

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> bilden gemeinsam eine Bindung;

::

		37
	R <sup>9</sup>	Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Halogenalkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl-
5		thio, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino, Di-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy in denen die cyclischen
10		Substituenten ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, Nitro, Cyano, $C_1-C_4-Alkyl$ , $C_1-C_4-Alkoxy$ , $C_1-C_4-Halogenalkoxy$ , $C_1-C_4-Alkylthio$ , $C_1-C_4-Alkylamino$ , Di- $C_1-C_4-Alkylamino$ ,
15		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy;
20	der Formel I Definition d	
25	1 a-d	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = C_6H_5, 4-Cl-C_6H_4, 2,4-di-Cl-C_6H_3, 2,4-di-Br-C_6H_3,$
23	1 e-h	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = 4-Cl-C_6H_4, 2,4-di-Cl-C_6H_3$ jeweils als N-Oxid und HCl-Salz,
	1 i	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H; R^9 = 4 - Br - C_6H_4 + HBr - Salz$
	1 j-k	$R^{1,2,3,4,6,8} = H;$ $R^{5}=CH_{3};$ $R^{7}=H,$ $CH_{3};$ $R^{9}=C_{6}H_{5}$
30	1 m	$R^{1,3,4,6,7,8} = H; R^{2,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$
	1 n	$R^{1}= O-CH_{3}$ ; $R^{2,3,4,6,7,8}= H$ ; $R^{5}= CH_{3}$ ; $R^{9}= C_{6}H_{5}$ $HCl-Salz$ ,
	1 o-q	$R^{1,3,4,5,6,7,8} = H; R^2 = CH_3; R^9 = 4-NO_2-C_6H_4; HCl-Salz, N-oxid$
35	1 r-s	$R^{1,2,4,5,6,7,8}=H;$ $R^{3}=C1;$ $R^{9}=4-NO_{2}-C_{6}H_{4},$ $4-C1-C_{6}H_{4}$
	1 t-u	$R^{1,2,3,4,6,7,8} = H; R^{5} = C1; R^{9} = 4 - C1 - C_{6}H_{4}, 2, 4 - di - C1 - C_{6}H_{3}$
	1 v-x	$R^{1,4,6,7} = H$ ; $R^3 = H$ ,; $R^2 = H$ , $CH_3O$ ; $R^5 = CH_3 R^{8,9} = CH_2CH_2C1 HC1-Salz$ ,
40	1 x	$R^{1,4,6,7} = H$ ; $R^{3} = C1$ $R^{2} = H$ ; $R^{5} = CH_{3}$ $R^{8,9} = CH_{2}CH_{2}C1$ $HC1-Salz$ ,
	1 y	$R^{1,4,6,7} = H$ ; $R^{3} = H$ ; $R^{2} = C1$ ; $R^{5} = H$ $R^{8,9} = CH_{2}CH_{2}C1$ $HC1-Salz$ ,
	1 z	$R^{1,2,4,5,6,7,8} = H; R^3 = C1; R^9 = CH_2 - 3 - Py,$
45	2 a-b	$R^{1,2,3,4,5,6,7,8} = H;$ $R^9 = \text{chinolin-4-yl}, \text{Di-N-Oxid},$
	2 c	$R^{1,2,3,4,6,7,8} = H$ ; $R^{5} = CH_{3}$ ; $R^{9} = chinolin-4-yl$ , Di-N-Oxid,

		38		
	2 d-o	$R^{1,2,3,4,5,6} = H$ ; $R^9 = C_6H_5$ , $C_6H_5$ N-oxid, $4-Cl-C_6H_4$ , $4-Cl-C_6H_4$ N-Oxid, $4-Br-C_6H_4$ , $4-Br-C_6H_4$ N-oxid, $2,4-Cl-C_6H_3$ , $2,4-Cl-C_6H_3$ N-oxid, $2,4-Br-C_6H_3$ , $2,4-Br-C_6H_3$ N-oxid, $4-(CH_3)_2N-C_6H_4$ , $4-(CH_3)_2N-C_6H_4$		
5	2 p-q	N-oxid, $R^{1,3,6} = H$ ; $R^5 = CH_3$ , $R^9 = C_6H_5$ ; $R^2 = OCH_3$ , $R^4 = OCH_3$ ;		
	2 r-s	$R^{1,3,6} = H$ ; $R^5 = CH_3$ ; $R^9 = C_6H_5$ ; $R^2 = OCH_2CH_3$ ; $R^4 = OCH_2CH_3$ ;		
10	2 t-v 2 w	$R^{1,2,3,4,6} = H; R^5 = Ce; R^9 = C_6H_5, 4-Cl-C_6H_4,$ $2,4-Cl-C_6H_3,$ $R^{1,2,4,5,6} = H; R^3 = Cl; R^9 = C_6H_5,$		
	2 x 2 y	$R^{1,2,3,4,6} = H; R^5 = CH_3; R^9 = C_6H_5,$ $R^{1,2,3,4} = H; R^{5,6} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$		
15	2 z 3 a 3 b 3 c	$R^{2,3,4,6} = H; R^{1,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$ $R^{1,3,4,6} = H; R^{2,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$ $R^{1,2,3,6} = H; R^{4,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$		
20	3 d	$R^{2,4,6} = H; R^{1,3,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5,$ $R^{1,3,6} = H; R^{2,4,5} = CH_3; R^9 = C_6H_5.$		
2.	. Chinoline der Formel I nach Anspruch 1, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:			
25	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup>	jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl, $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio, $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy, $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyalkyl,		
30	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup>	jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1$ - $C_2$ -Alkyl oder Halogen;		
	R <sup>7</sup> und R <sup>8</sup>	jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, $C_1$ - $C_3$ -Alkylcarbonyl, Formyl;		
35	R <sup>7</sup> , R <sup>8</sup>	bilden gemeinsam eine Bindung;		
40	R <sup>9</sup>	Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Halogen, Cyano, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Halogenalkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Halogenalkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino, Di-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino,		
45		$C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl, $C_1-C_4$ -Alkylsulfoxy, $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyloxy, $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl, $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyloxy, $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy in denen die cyclischen Substituenten ihrerseits einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen,		

5

Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Aryl, Aryloxy.

Chinoline der Formel I nach Anspruch 1, in der der
 Substituent R<sup>3</sup> folgende Bedeutung hat:

R<sup>3</sup> Cyano, Halogen,  $C_1-C_3-Alkyl$ ,  $C_1-C_3-Alkyloxy$ ,  $C_1-C_3-Alkylthio$ ,  $C_1-C_3-Halogenalkoxy$ .

15 4. Chinoline der Formel I nach Anspruch 1, in der die Substituenten R¹ und R³ die folgende Bedeutung haben:

 $R^1$  und  $R^3$  = Halogen,  $C_1 \cdot C_3 \cdot Alkyl$ .

- 20 5. Chinoline der Formel I nach Anspruch 1, in der zwei der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> Wasserstoff bedeuten.
  - 6. Chinolin der Formel Ia gemäß Anspruch 1,

25

 $R^{2}$   $R^{3}$   $R^{4}$   $R^{6}$   $R^{5}$   $R^{5}$ 

30

in der die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^9$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

- 7. Chinoline der Formel Ia nach Anspruch 6, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
- $R^1,R^2,R^3,R^4$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Ha-logen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyalkyl;
- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl oder Halogen;

	R <sup>9</sup>	Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro,
		Halogen, Cyano, $C_1-C_4-Alkyl$ , $C_1-C_4-Alkoxy$ ,
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Halogenalkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylthio,
5		$C_1-C_4-Alkylamino$ , $Di-C_1-C_4-Alkylamino$ ,
		$C_1-C_4-Alkylsulfonyl, C_1-C_4-Alkylsulfoxy,$
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyl,
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxycarbonyl,
		Aryl, Aryloxy in denen die cyclischen
10		Substituenten ihrerseits einen bis drei der fol-
		genden Substituenten tragen können: Halogen,
		Nitro, Cyano, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy,
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Halogenalkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylthio,
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino, Di-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylamino,
15		C1-C4-Alkylsulfonyl C1-C1-Alkylsulfony
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyl,
		C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylcarbonyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxycarbonyl,
		Aryl, Aryloxy.

- 20 8. Verwendung der Chinoline der Formel I oder eines ihrer N-Oxide oder Säure-Additions-Salze gemäß Anspruch 1, einschließlich der Verbindungen 1a bis 3d, zur Bekämpfung von Schadpilzen.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung der Chinoline der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Halogenchinoline der Formel II mit Hydrazinen der Formel III umsetzt,

wobei die Substituenten  $R^1$  bis  $R^9$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Hal für J, Br, Cl oder F steht.

10. Verfahren zur Herstellung der Chinoline der Formel Ia gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chinoline der Formel Ib, mit einem Oxidationsmittel oxidiert

41

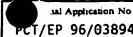
- wobei die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und  $R^9$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
- Fungizide Mittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge mindestens eines Chinolins der Formel I oder eines ihrer N-Oxide oder Säure-Additions-Salze gemäß Anspruch 1, ausgenommen die Verbindungen 1a bis 3d.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines ihrer N-Oxide oder Säure-Additions-Salze gemäß Anspruch 1, einschließlich der Verbindungen 1a bis 3d, oder einem ein Chinolin der Formel I enthaltenden fungiziden Mittel gemäß Anspruch 11 behandelt.

30

35

40

# ONAL SEARCH REPORT



PCT/EP 96/03894 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 C07D215/42 A01N43/42 C07D401/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages X CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 17, 1 23 October 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 228065u, REZNIKOV, V.A. ET AL: "Synthesis of new spin labels ... XP002019569 RN 168335-08-8, -07-7 \* see abstract & IZV. AKAD. NAUK, SER.KHIM., vol. 3, - 1994 pages 465-468, -/--X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. \* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-.0. document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 0 5. 12. 96 27 November 1996

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bijlen, H

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PC-7EP 96/03894

C.(Continua	nacon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PC-7-EP 96/03894
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 23, 7 June 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 199551r, HOLLYWOOD, FRANK ET AL: "Photolysis of quinolyl" XP002019570 RN 81675-10-7 * see abstract & J. CHEM. SOC., PERKIN TRANS. 1, vol. 2, - 1982 pages 431-433.	1
×	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 8, 24 August 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 82700z, MOTOMIZU, SHOJI ET AL: "Flow-injection method" XP002019571 RN 131036-13-0 * see abstract & ANAL. CHIM. ACTA, vol. 261, no. 1-2, - 1992 pages 471-475,	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 9, 1 March 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 53784z, PELLERANO,C. ET AL: "Anticestode quinolinehydrazones" XP002019572 cited in the application * RN 58044-65-8 * see abstract & FARMACO,ED. SCI., vol. 30, no. 12, - 1975 pages 965-973,	
<b>A</b>	EP 0 326 330 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2 August 1989 see claims	1,8,11
A	US 4 801 592 A (BASF AG) 31 January 1989 see claims	1,8,11
A	EP 0 326 331 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2 August 1989 see claims	1,8,11
A	EP 0 326 328 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2 August 1989 see claims	1
	-/	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No PCI/EP 96/03894

stegory '	citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
	WO 94 04527 A (DOWELANCO) 3 March 1994 see claims	1,8,11	
	EP 0 244 705 A (HOECHST AG) 11 November 1987 see claims	1,8,11	
·			

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PSEP 96/03894

				PEP 96/03894	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent fa member		Publication date	
EP-A-326330	02-08-89	AU-A- CN-A,B EG-A- FI-B- HU-B- JP-A- US-A- US-A-	2872889 1034925 18859 94523 208611 1246263 5145843 5240940	03-08-89 23-08-89 29-09-94 15-06-95 28-12-93 02-10-89 08-09-92 31-08-93	
US-A-4801592	31-01-89	DE-A- DE-A- EP-A- JP-A-	3644825 3775198 0275520 53174986	14-07-88 23-01-92 27-07-88 19-07-88	
EP-A-326331	02-08-89	AU-A- CA-A- CN-A- EG-A- FI-B- JP-A- US-A- US-A-	2874689 1335995 1034717 18804 94522 1246266 5114939 5294622	03-08-89 20-06-95 16-08-89 29-09-94 15-06-95 02-10-89 19-05-92 15-03-94	
EP-A-326328 .	02 <b>-</b> 08-89	AU-A- CN-A- JP-A- US-A-	2874889 1034924 1246264 5296484	03-08-89 23-08-89 02-10-89 22-03-94	
WO-A-9404527	03-03-94	AU-A- CN-A-	4790893 1083811	15-03-94 16-03-94	
EP-A-244705	11-11-87	DE-A- AU-A-	3614595 7219287	05-11-87 05-11-87	

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen PCT/EP 96/03894

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES K 6 C07D215/42 A01N43/42 C07D401/12 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestpruistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 CO7D A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diere unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategone\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Х CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 17, 1 23.0ktober 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 228065u, REZNIKOV, V.A. ET AL: "Synthesis of new spin labels ..." XP002019569 RN 168335-08-8, -07-7 \* siehe Zusammenfassung & IZV. AKAD. NAUK, SER.KHIM., Bd. 3, - 1994 Seiten 465-468, -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie X \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung meht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beansprüchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts **U** 5, 12, 96 27.November 1996 Name und Postanschrist der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Van Bijlen, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Biatt 2) (Juli 1992)

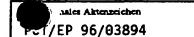
### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		TP 96/03894
C.(Fortsetzu	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommender	n Teile Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 23, 7.Juni 1982 Columbus, Ohio, US; abstract no. 199551r, HOLLYWOOD, FRANK ET AL: "Photolysis of quinolyl" XP002019570 RN 81675-10-7 * siehe Zusammenfassung & J. CHEM. SOC., PERKIN TRANS. 1, Bd. 2, - 1982 Seiten 431-433,	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 8, 24.August 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 82700z, MOTOMIZU, SHOJI ET AL: "Flow-injection method" XP002019571 RN 131036-13-0 * siehe Zusammenfassung & ANAL. CHIM. ACTA, Bd. 261, Nr. 1-2, - 1992 Seiten 471-475,	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 9, 1.März 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 53784z, PELLERANO,C. ET AL: "Anticestode quinolinehydrazones" XP002019572 in der Anmeldung erwähnt * RN 58044-65-8 * siehe Zusammenfassung & FARMACO,ED. SCI., Bd. 30, Nr. 12, - 1975 Seiten 965-973,	1
A	EP 0 326 330 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2.August 1989 siehe Ansprüche	1,8,11
A	US 4 801 592 A (BASF AG) 31.Januar 1989 siehe Ansprüche	1,8,11
A	EP 0 326 331 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2.August 1989 siehe Ansprüche	1,8,11
A	EP 0 326 328 A (ELI LILLY AND COMPANY) 2.August 1989 siehe Ansprüche	1
	-/	

1

Formbiett PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blett 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT



		PUTTER 9	96/03894	
C.(Fortsetzu	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	nmenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
A	WO 94 04527 A (DOWELANCO) 3.März 1994 siehe Ansprüche		1,8,11	
A :	EP 0 244 705 A (HOECHST AG) 11.November 1987 siehe Ansprüche		1,8,11	
	· ·			

### INTERNATIONALEP RECHERCHENBERICHT

Intra la les Aktenzeichen
PC -/EP 96/03894

			PUTTEP	96/03894
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) de Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-326330	02-08-89	CN-A,B 16 EG-A- FI-B- HU-B- 2 JP-A- 12 US-A- 51	72889 934925 18859 94523 98611 46263 45843	03-08-89 23-08-89 29-09-94 15-06-95 28-12-93 02-10-89 08-09-92 31-08-93
US-A-4801592	31-01-89	DE-A- 37 EP-A- 02	44825 75198 75520 74986	14-07-88 23-01-92 27-07-88 19-07-88
EP-A-326331	02-08-89	CA-A- 13 CN-A- 10 EG-A- FI-B- JP-A- 12 US-A- 51	74689 35995 34717 18804 94522 46266 14939 94622	03-08-89 20-06-95 16-08-89 29-09-94 15-06-95 02-10-89 19-05-92 15-03-94
EP-A-326328	02-08-89	CN-A- 10 JP-A- 12	74889 34924 46264 96484	03-08-89 23-08-89 02-10-89 22-03-94
WO-A-9404527	03-03-94		90893 83811	15-03-94 16-03-94
EP-A-244705	11-11-87		14595 19287	05-11-87 05-11-87

STATE OF THE PARTY OF THE PARTY